

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 879.962

Classification internationale



N° 1.306.951

C 01 b

Procédé de fabrication de diamants.

M. HIROSHI ISHIZUKA résidant au Japon.

Demandé le 24 novembre 1961, à 14^h 22^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 septembre 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 42 de 1962.)

(Demande de brevet déposée au Japon le 26 novembre 1960, sous le n° 46.941/60,
au nom du demandeur.)

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de diamants.

On a fait dans le passé des tentatives pour fabriquer des diamants à partir de formes de carbone plus abondantes et moins chères, en soumettant à une pression élevée et à l'action de la chaleur du carbone amorphe ou du graphite pour les transformer en diamants, ou en utilisant différents métaux et sels comme catalyseurs de la transformation, mais ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès.

Récemment la synthèse du diamant a été réussie par la General Electric Company (Etats-Unis) et le procédé est décrit dans le brevet U.S. n° 2.947.610 du 6 janvier 1958.

Ce brevet décrit un procédé de fabrication synthétique de diamants, procédé selon lequel on combine un corps carboné avec un corps catalyseur choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel, le rhodium, le ruthénium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le chrome, le tantale et le manganèse, on soumet le corps carboné précédent et le catalyseur dans la région où se formera le diamant à une pression d'au moins 75 000 atmosphères et à une température d'environ 1 200 à 2 000 °C, et on récupère ensuite le diamant formé. Dans la réalisation pratique de ce procédé, la région où se forme le diamant et qu'on vient de mentionner, est soumise à une pression élevée par un piston mis extérieurement sous pression par une machine à pression d'huile ou un dispositif analogue, est chauffée ensuite électriquement pour maintenir la température nécessaire, et ainsi le carbone amorphe peut être transformé en diamant. Afin de compenser la diminution de pression qui se produit dans la région de formation de diamant à cause de la diminution de volume du carbone amorphe ou du graphite lors de la conversion, il est nécessaire de déplacer le piston pour suivre ces variations. En d'autres termes dans le

procédé antérieur, la pression est appliquée uniquement de l'extérieur.

C'est un objet de la présente invention de fabriquer facilement des diamants à température élevée et sous une pression élevée en utilisant une pression interne produite dans une chambre de réaction par la présence d'une matière génératrice d'une pression interne, celle-ci s'ajoutant à la pression externe appliquée par un piston.

Un procédé de fabrication de diamants suivant la présente invention est remarquable notamment en ce que l'on introduit des corps carbonés, des matières qui par chauffage peuvent produire une pression interne et éventuellement si c'est nécessaire, des matières capables de dissoudre le carbone, dans une chambre de réaction, qui peut être soumise à une pression externe et utilisée à la pression interne produite, on produit les diamants en mettant sous pression la chambre de réaction de l'extérieur, puis en chauffant celle-ci électriquement pour maintenir une température élevée nécessaire à la formation des diamants et en maintenant en même temps la pression élevée nécessaire à la formation des diamants par l'utilisation de la matière capable de produire la pression interne, et l'on récupère les diamants produits.

Dans le procédé d'après la présente invention la pression interne est obtenue par chauffage en empêchant l'augmentation du volume enfermé qui serait due à la dilatation thermique, à la liquéfaction et à la gazéification des matières qui seront mentionnées dans la suite.

La pression interne produite est représentée par l'équation suivante :

Pression interne produite = augmentation de la dilatation cubique, divisée par le coefficient de compressibilité.

En particulier dans le cas d'une dilatation thermique les équations deviennent :

$$\text{Pression interne produite} = \frac{3 \times \text{coefficient de dilatation linéaire}}{\text{coefficient de compressibilité}}$$

$$\text{Compressibilité} = \frac{3 \times (1 - 2 \times \text{coefficient de Poisson})}{\text{module d'Young}}$$

Dans le procédé selon l'invention on peut former des diamants en poudre ou granuleux, si la chambre de réaction est remplie de corps carbonés, de matières pouvant produire lors du chauffage une pression interne et de matières dissolvant le carbone. Dans ce cas du charbon de bois, du graphite ou du carbone amorphe peuvent être employés comme corps carbonés; comme exemple de corps pouvant donner une pression interne lors du chauffage on pourra mentionner par exemple, des oxydes métalliques comme le Al_2O_3 , BeO , MgO , CaO , ThO_2 , U_3O_8 , TiO_2 , ZrO_2 , et HfO_2 ; des matières réfractaires telles CaO.SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ et MgO.SiO_2 ; des métaux tels que Fe, Ni, Co, Rh, Ru, Os, Pt, Cr, Mn, Ir, V, W, B, Be, Cu, Pd, Ag, Mg, Al, Ta, Nb, et Mo; des carbures métalliques tels le carbure de silicium, le carbure de fer, le carbure de tungstène, le carbure de chrome, le carbure de titane, le carbure de vanadium, le carbure de manganèse, le carbure de tantale, le carbure de niobium, le carbure de zirconium et le carbure de hafnium; des nitrures métalliques; des borures métalliques; comme exemples de matières dissolvant le carbone on peut citer par exemple, des métaux tels que Co, Fe, Ni, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Cr, Th et W.

Dans le procédé suivant l'invention on peut former des diamants massifs, si la chambre de réaction est remplie de corps carbonés et de matières qui peuvent produire lors du chauffage une pression interne. Dans ce cas on peut employer comme corps carboné du graphite, du diamant en poudre ou des diamants impurs; comme exemples de corps pouvant produire lors du chauffage des pressions internes on peut citer par exemple des oxydes métalliques tels que Al_2O_3 , BeO , MgO , CaO , ThO_2 , U_3O_8 , TiO_2 , ZrO_2 et HfO_2 ; des matières réfractaires telles que CaO.SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ et MgO.SiO_2 ; des métaux tels que Fe, Ni, Co, Rh, Ru, Os, Pt, Cr, Mn, Ir, V, W, B, Be, Pd, Nb et Mo; des carbures métalliques tels que le carbure de silicium, le carbure de fer, le carbure de tungstène, le carbure de chrome, le carbure de titane, le carbure de manganèse, le carbure de tantale, le carbure de niobium, le carbure de zirconium et le carbure de hafnium.

La température de la chambre de réaction dans laquelle on fabrique suivant la présente invention des diamants sous forme poudreuse ou granuleuse se situe de préférence de 1 500 à 3 500 °C; la pression dans la chambre de réaction varie de préférence de 80 000 à 180 000 atmosphères; la pres-

sion externe varie de préférence de 40 000 à 100 000 atmosphères.

La température de la chambre de réaction dans laquelle on fabrique suivant la présente invention des diamants massifs se situe de préférence entre 3 500 et 4 500 °C; la pression dans la chambre de réaction varie de préférence de 160 000 à 250 000 atmosphères; la pression externe va de préférence de 60 000 à 150 000 atmosphères.

Si on fabrique d'après la présente invention des diamants sous forme poudreuse ou granuleuse, on peut employer des matières isolant le carbone dans les conditions de l'opération, comme du carbure de fer, du carbure de manganèse, du carbure de cobalt, du carbure de tungstène, du carbure de bore, du carbure de silicium, du carbure de vanadium et du carbure de tantale; des halogénures de carbone, des composés organiques halogénés; des carbonates; des sels d'acides organiques; des cyanates. Si on emploie ces corps qui isolent le carbone sous les conditions sous lesquelles on opère, on peut leur additionner, en plus, des matériaux qui accélèrent l'isolation du carbone, tels que des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, B, Bi, Al, Ti, Zr, V.

Quand des diamants massifs sont fabriqués d'après la présente invention, on peut leur donner en plus des propriétés de semi-conducteurs du type P ou du type N, en y ajoutant des éléments métalliques trivalents comme le B et Al et des éléments métalliques pentavalents comme P et As.

Les matières qu'on vient de mentionner et qui produisent la pression interne lors du chauffage peuvent être employées également comme isolant électrique et comme isolant calorifique, ou encore comme électrode.

Les caractéristiques et avantages de la présente invention résulteront d'ailleurs de la description qui va suivre à titre d'exemple en référence aux dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 est une vue de face en élévation, partiellement en coupe, de la partie essentielle de l'appareil qui peut être employé pour la mise en application de la présente invention;

La figure 2 est une coupe agrandie de la chambre de réaction de l'appareil de la figure 1;

Les figures 3 et 4 sont des vues similaires montrant d'autres modes de mise en œuvre de l'invention.

Dans la figure 1, les références 1 et 3 représentent les organes actifs ou mâchoires d'une presse à huile non représentée, 2 et 4 désignent un isola-

teur électrique, 5 et 6 des pistons fait d'un alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 7, 8, 10 et 11 sont des anneaux en acier ressort pour le renforcement du piston, 9 et 12 des anneaux en acier doux assurant une protection en cas d'endommagement de l'appareil, 13 et 15 constituent l'entrée de l'agent de refroidissement, 14 et 16 la sortie de l'agent de refroidissement, 17 et 18 représentent une garniture de protection contre les fuites de l'agent de refroidissement, 19 est un anneau en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 20 et 21 indiquent un anneau en acier-ressort pour le renforcement de la chambre de réaction R (des détails de la chambre de réaction seront donnés par la suite) et 22 est un anneau en acier doux de protection en cas d'endommagement de l'appareil. Le chauffage se fait électriquement en amenant un courant électrique aux pistons 5 et 6. (Les éléments fournissant le courant ne sont pas représentés.)

La présente invention est illustrée par les exemples suivants en référence aux dessins annexés.

Exemple 1. — Dans cet exemple on a utilisé la chambre de réaction représentée à la figure 2. Les références 5 et 6 représentent des pistons en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 19 un anneau en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 23 et 24 des isolateurs formés par du MgO , 25 et 26 des électrodes sous forme de plaques de nickel, et 27, 28 et 29 des isolants thermiques et électriques de forme annulaire en Al_2O_3 .

L'espace M étant rempli de graphite, on appliquait une pression de 50 000 atmosphères entre les pistons 5 et 6 par l'intermédiaire d'une presse à huile, et on faisait passer un courant électrique entre les plaques de nickel constituant les électrodes 25 et 26 pour maintenir la température du graphite à environ 2 500 °C pendant à peu près trois minutes. Après refroidissement le produit de la réaction était dissous dans de l'eau régale, puis le résidu était traité par de l'acide fluorhydrique et le graphite restant était séparé par gravité du diamant obtenu. On a pu constater que 60 % du graphite fut transformé en diamants, et la couleur de ceux-ci était jaune.

Exemple 2. — Dans cet exemple on employait la chambre de réaction qui était représentée à la figure 2. Avec les pistons 5 et 6 en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 19 était un anneau en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 23 et 24 étaient des isolateurs en Al_2O_3 , 25 et 26 étaient des électrodes sous forme de plaques de fer, 27 un isolant thermique et électrique de forme annulaire en MgO , et 28 et 29 étaient des isolants thermiques et électriques de forme annulaire en $MgO.SiO_2$.

L'espace M étant chargé d'un mélange de gra-

phite et de fer contenant en volume 20 % de fer, on a appliqué une pression de 55 000 atmosphères et le mélange était chauffé à environ 2 000 °C pendant à peu près 20 minutes. Après refroidissement le produit de la réaction était traité chimiquement pour isoler les diamants, comme on l'a décrit dans l'exemple 1. On constatait que 50 % du volume de graphite avait été transformé en diamant; il y avait beaucoup de diamants d'une dimension d'à peu près 1 mm dans le mélange après réaction et leur couleur était d'un blanc légèrement sale.

Exemple 3. — Le processus de l'exemple 2 était répété à l'exception que la température du mélange était maintenue à environ 2 500 °C. Ceci donnait également le même processus de conversion, mais le degré de coloration du diamant était très faible et son grain était plus gros.

Exemple 4. — Le processus de l'exemple 1 était répété à l'exception que 23 et 24 étaient des isolants en CaO , 27 était du CrO_2 , 28 et 29 étaient des isolants thermiques et électriques en CaO . SiO_2 , 25 et 26 étaient des électrodes constituées par des plaques d'un alliage Pt-Rh.

L'espace M était rempli d'un mélange de graphite et de cobalt contenant 20 % en volume de cobalt, la pression était de 55 000 atmosphères et le mélange était chauffé à environ 1 800 °C et maintenu à cette température pendant à peu près 10 minutes. Après refroidissement le produit de la réaction était traité chimiquement pour isoler le diamant, comme on l'a décrit dans l'exemple 1. On trouvait que 50 % du graphite avait été transformé en diamants.

Exemple 5. — Le processus de l'exemple 4 était répété à l'exception que la pression externe était de 60 000 atmosphères, le mélange étant chauffé aux environs de 2 500 °C et refroidi immédiatement après. On a trouvé 50 % du graphite transformés en diamants.

Exemple 6. — On a répété le procédé de l'exemple 1 à l'exception que 23, 24 et 27 était du MgO , 28 et 29 du Al_2O_3 , 25 et 26 des électrodes constituées par des plaques de tantale.

L'espace M étant rempli par un mélange de graphite et de nickel, contenant 20 % en volume de nickel, on a appliqué une pression de 70 000 atmosphères de l'extérieur et le mélange était chauffé à environ 3 000 °C et maintenu à cette température pendant environ une minute. Après refroidissement le produit de la réaction était traité chimiquement pour isoler les diamants comme on l'a décrit dans l'exemple 1. On a trouvé que 70 % du graphite avait été transformé en diamants, et les diamants obtenus étaient de fines particules d'un jaune pâle.

Exemple 7. — Dans cet exemple on utilisait la chambre de réaction qui est représentée à la figure

3. Avec les pistons 5 et 6 en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 19 était un anneau en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 23 et 24 étaient des isolants en MgO , 25 et 26 étaient des électrodes sous forme de plaques de nickel, 27 était un isolant thermique et électrique de forme annulaire en TiO_2 , 28 et 29 étaient des isolants en $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, 30 était une plaque de tantale, 31 représentait un anneau en BeO .

L'espace M étant rempli par un mélange de graphite et de cuivre, contenant 20 % de cuivre en volume, on a appliqué de l'extérieur une pression de 60 000 atmosphères, et le mélange était chauffé à environ 2 200 °C et maintenu à cette température pendant trois minutes. Après refroidissement le produit de la réaction était traité chimiquement pour isoler le diamant, comme on l'a décrit pour l'exemple 1. On a trouvé que 60 % du graphite était converti en diamants.

Exemple 8. — Le processus de l'exemple 7 était répété à l'exception que 31 était du BeO , 27 du HfO_2 et le mélange un mélange de graphite et de beryllium contenant 10 % de beryllium. On obtenait les mêmes résultats que ceux qu'on a décrits pour l'exemple 7.

Exemple 9. — Le processus de l'exemple 7 était répété à l'exception que 31 était du ThO , 27 du CaO et le mélange un mélange de graphite et de bore contenant 5 % de bore. Les résultats étaient les mêmes que ceux décrits dans l'exemple 7, mais le diamant obtenu était semi-conducteur de type P.

Exemple 10. — Le processus de l'exemple 1 était répété à l'exception que 23, 24 et 27 était du MgO , 28 et 29 était du $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ et 25 et 26 était du nickel.

On a introduit dans l'espace M un mélange de fonte Fe_3C (carbone combiné 5,5 %) et de carbure de tungstène dans un rapport de poids de 2 : 1, sous une pression de 60 000 atmosphères appliquée de l'extérieur le mélange était chauffé à environ 1 800 °C et maintenu à cette température pendant trois minutes. Après refroidissement le produit de la réaction était traité chimiquement pour isoler les diamants comme on l'a décrit dans l'exemple 1. On a trouvé que 40 % de la teneur en carbone de la matière première avait été converti en diamants, dont la couleur était d'un noir-verdâtre.

Exemple 11. — Dans cet exemple on employait la chambre de réaction représentée à la figure 4. Avec des pistons 5 et 6 en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 19 était un anneau en alliage de carbure de tungstène et de cobalt, 23 et 24 des isolants en MgO , 25 et 26 des électrodes sous forme de plaques de tungstène, 27 était un isolant thermique et électrique de forme annulaire en MgO , 28 et 29 étaient des isolants en Al_2O_3 , 30 était une plaque en tantale, 31 était un isolant en

ThO_2 , 32 et 33 étaient des corps en carbure de tantale.

Les espaces M1 et M2 étant remplis d'une poudre de diamants, on a appliqué une pression de 120 000 atmosphères de l'extérieur, et le mélange était chauffé à environ 4 000 °C. Après refroidissement le produit de la réaction était traité chimiquement comme on l'a décrit à l'exemple 1. On a trouvé que les diamants formés avaient à peu près une dimension de 3 à 6 mm et le diamant était formé de cristaux jaunes octaédraux.

Exemple 12. — Le procédé de l'exemple 11 était répété, sauf que 32 et 33 était du graphite. On obtenait les mêmes résultats que ceux décrits dans l'exemple 11.

Les avantages du procédé suivant l'invention comparé aux procédés antérieurs sont les suivants :

1° La pression externe peut être plus basse que dans les procédés antérieurs;

2° Les endommagements des appareils peuvent être mieux limités que dans les procédés antérieurs, et on peut employer ainsi des appareils de grandes dimensions;

3° Les diamants peuvent être fabriqués à température élevée et sous des pressions élevées, ce qui ne pouvait pas être réalisé avec les procédés antérieurs;

4° Dans la fabrication des diamants on peut choisir librement la température;

5° On peut fabriquer des cristaux complets de diamants;

6° A partir de poudre de diamants on peut obtenir des diamants complets et massifs.

RÉSUMÉ

1° Procédé de fabrication de diamants selon lequel on introduit des corps carbonés, des matières susceptibles de produire par échauffement une pression interne et le cas échéant, des matières capables de dissoudre le carbone, dans une chambre de réaction qui peut être soumise à une pression externe et utilisée à la pression interne produite, des diamants sont produits en mettant sous pression la chambre de réaction de l'extérieur, puis en chauffant électriquement la chambre de réaction pour maintenir une température élevée nécessaire à la formation des diamants, avec l'utilisation de la matière capable de produire une pression interne, et l'on récupère les diamants produits.

2° Procédé selon 1° dans lequel on introduit dans la chambre de réaction des matières dissolvant le carbone, on compense la diminution de pression interne qui accompagne la conversion des corps carbonés en diamants pour maintenir la pression élevée requise, ce procédé étant remarquable en outre par les points suivants pris séparément ou en combinaisons :

a. Le corps carboné est du charbon de bois, du

graphite ou du charbon amorphe;

b. Les matières qui peuvent produire la pression interne lors du chauffage sont des oxydes métalliques tels que Al_2O_3 , BeO , MgO , CaO , ThO_2 , U_3O_8 , TiO_2 , ZrO_2 et HfO_2 ; des matières réfractaires telles que CaO.SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ et MgO.SiO_2 ; des métaux tels que Fe, Ni, Co, Rh, Ru, Os, Pt, Cr, Mn, Ir, V, W, B, Be, Cu, Pd, Ag, Mg, Al, Ta, Nb et Mo; des carbures métalliques tels que le carbure de silicium, le carbure de fer, le carbure de tungstène, le carbure de chrome, le carbure de titane, le carbure de vanadium, le carbure de manganèse, le carbure de tantale, le carbure de niobium, le carbure de zirconium et le carbure de hafnium; des nitrures métalliques; des borures métalliques;

c. Les métaux dissolvant le carbone sont Co, Fe, Ni, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Cr, Th et W;

d. Des corps isolant le carbone sous les conditions d'utilisation sont employés au lieu de corps carbonés;

e. Les corps qui isolent le carbone sous les conditions de fonctionnement sont le carbure de fer, le carbure de manganèse, le carbure de cobalt, le carbure de tungstène, le carbure de bore, le carbure de silicium, le carbure de vanadium, le carbure de tantale, les carbures halogénés, les composés halogénés organiques, les carbonates, les sels des acides organiques et les cyanates;

f. On ajoute en plus des matières qui accélèrent l'isolation du carbone, comme les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, B, Be, Al, Ti, Zr et V.

3° Le procédé selon 1° remarquable en outre par

les points suivants pris séparément ou en combinaisons :

a. Les matières carbonées sont du graphite, du diamant en poudre et du diamant impur;

b. Les matières qui peuvent donner la pression intérieure lors du chauffage sont des oxydes métalliques tels que BeO , MgO , CaO , ThO_2 , U_3O_8 , TiO_2 , ZrO_2 , et HfO_2 , des matières réfractaires telles que CaO.SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ et MgO.SiO_2 ; des métaux tels que Fe, Ni, Co, Rh, Ru, Os, Pt, Cr, Mn, Ir, V, W, B, Be, Pd, Ta, Nb et Mo; des carbures métalliques tels que le carbure de silicium, le carbure de fer, le carbure de tungstène, le carbure de chrome, le carbure de titane, le carbure de manganèse, le carbure de tantale, le carbure de niobium, le carbure de zirconium et le carbure de hafnium;

c. On ajoute en plus des éléments métalliques trivalents comme B ou Al et des éléments métalliques pentavalents comme P et As pour obtenir des diamants ayant des semi-conductivités du type P ou du type N.

4° Les matières destinées à produire la pression interne lors du chauffage sont utilisées également comme isolants électriques et thermiques.

5° Les matières destinées à produire la pression interne lors du chauffage sont utilisées également comme électrodes.

HIROSHI ISHIZUKA

Par procuration :

Cabinet J. BONNET-THIRION

Fig. 1

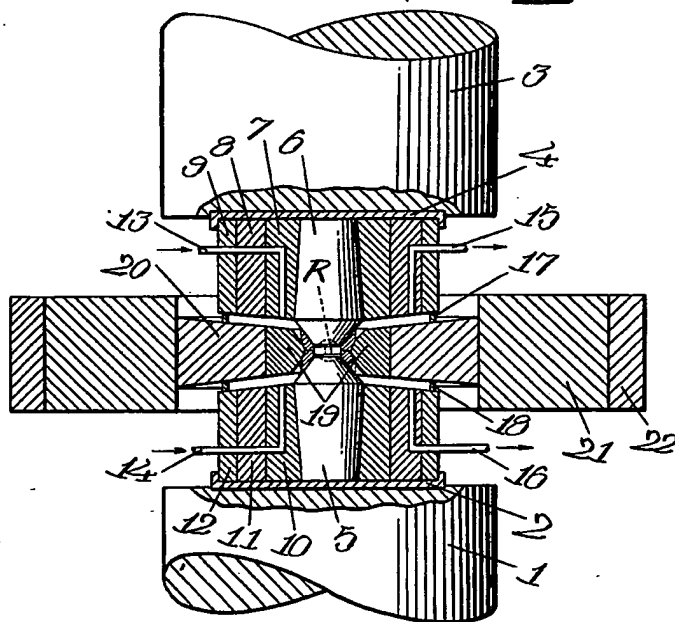


Fig. 2

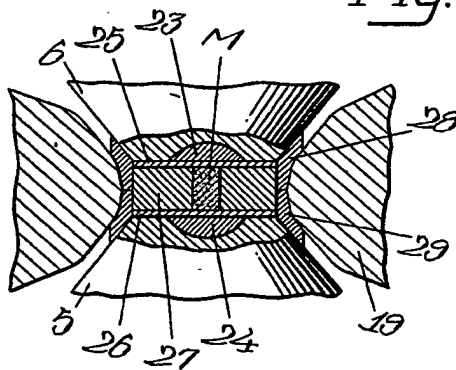


Fig. 3

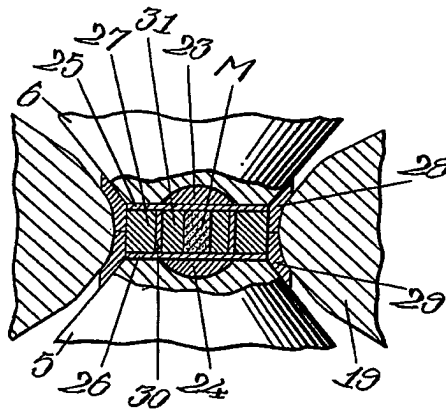


Fig. 4

